

(19)

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 769 290 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
23.04.1997 Bulletin 1997/17

(51) Int Cl.⁶: **A61K 7/06, A61K 7/48**

(21) Numéro de dépôt: **96401859.2**

(22) Date de dépôt: **29.08.1996**

(84) Etats contractants désignés:
DE FR GB

(30) Priorité: **29.09.1995 FR 9511483**

(71) Demandeur: **L'OREAL**
75008 Paris (FR)

(72) Inventeurs:
• **Dubief, Claude**
78150 Le Chesnay (FR)

• **Dupuis, Christine**
75018 Paris (FR)

(74) Mandataire: **Miszputen, Laurent**
L'OREAL
Département Propriété Industrielle
Centre Charles Zviak
90, rue du Général Roguet
92583 Clichy Cédex (FR)

(54) **Composition topique comprenant un polymère à greffons siliconés et un polymère amphiphile à chaîne grasse**

(57) La présente invention a trait à une composition cosmétique ou dermatologique pour le traitement des matières kératiniques, en particulier des cheveux humains, comprenant dans un milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable au moins un polymère siliconé greffé à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane et au

moins un polymère amphiphile ionique comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile.

Les compositions selon l'invention sont en particulier utilisées comme produits rincés ou comme produits non-rincés notamment pour le lavage, le soin, le conditionnement des cheveux, le maintien de la coiffure ou la mise en forme de la coiffure.

EP 0 769 290 A1

Description

La présente invention a trait à une composition cosmétique ou dermatologique pour le traitement des matières
 5 kératiniques, en particulier des cheveux humains, comprenant au moins un polymère siliconé greffé à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane et au moins un polymère amphiphile ionique comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile.

Les polymères du type polymère siliconé à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane sont connus dans l'art antérieur pour leurs propriétés coiffantes. Ils sont particulièrement intéressants
 10 en cosmétique capillaire du fait qu'ils apportent de la tenue aux cheveux. Leurs propriétés cosmétiques après application sur les cheveux sont néanmoins insuffisantes. On constate que les cheveux présentent après application de ces polymères, un toucher rêche et crissant résultant d'une répartition discontinue du polymère le long des fibres des cheveux.

La demanderesse a constaté que certains agents épaississants classiques tels que, par exemple les homopolymères poly(acide acrylique) réticulés, utilisés dans des compositions capillaires contenant ces polymères particuliers
 15 avaient tendance à diminuer la viscosité de la composition et ne permettaient pas d'améliorer sensiblement la répartition de la composition le long des fibres de cheveux mouillés ou séchés ni d'améliorer sensiblement les propriétés de douceur au toucher ou de démêlage, après application.

La demanderesse a trouvé de façon surprenante que l'utilisation d'un polymère amphiphile ionique comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile comme agent épaississant dans des compositions ca-
 20 pillaires contenant un polymère à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane, permettait non seulement d'augmenter de façon accrue la viscosité du milieu de ces compositions mais aussi d'améliorer, à l'application, le dépôt du polymère siliconé greffé le long des fibres kératiniques et d'améliorer leurs propriétés cosmétiques notamment au niveau du toucher ainsi qu'au niveau du démêlage, tout en conservant les propriétés coiffantes du polymère siliconé greffé.

La composition selon l'invention est donc essentiellement caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable au moins un polymère siliconé greffé à squelette organique non-
 25 siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane et au moins un polymère amphiphile ionique comportant au moins une chaîne grasse et et au moins un motif hydrophile.

Dans ce qui suit, on entend désigner par silicone ou polysiloxane, en conformité avec l'acceptation générale, tous
 30 polymères ou oligomères organosiliciés à structure linéaire ou cyclique, ramifiée ou réticulée, de poids moléculaire variable, obtenus par polymérisation et/ou polycondensation de silanes convenablement fonctionnalisés, et constitués pour l'essentiel par une répétition de motifs principaux dans lesquels les atomes de silicium sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène (liaison siloxane Si-O-Si), des radicaux hydrocarbonés éventuellement substitués étant directement liés par l'intermédiaire d'un atome de carbone sur lesdits atomes de silicium. Les radicaux hydrocarbonés
 35 les plus courants sont les radicaux alkyls notamment en C_1 - C_{10} et en particulier méthyle, les radicaux fluoroalkyls, les radicaux aryls et en particulier phényle, et les radicaux alcényles et en particulier vinyle ; d'autres types de radicaux susceptibles d'être liés soit directement, soit par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, à la chaîne siloxanique sont notamment l'hydrogène, les halogènes et en particulier le chlore, le brome ou le fluor, les thiols, les radicaux alcoxy, les radicaux polyoxyalkylènes (ou polyéthers) et en particulier polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène, les radicaux
 40 hydroxyls ou hydroxyalkyls, les groupements aminés substitués ou non, les groupements amides, les radicaux acyloxy ou acyloxyalkyls, les radicaux hydroxyalkylamino ou aminoalkyls, des groupements ammonium quaternaires, des groupements amphotères ou bétaïnes, des groupements anioniques tels que carboxylates, thioglycolates, sulfosuccinates, thiosulfates, phosphates et sulfates, cette liste n'étant bien entendu nullement limitative (silicones dites "organomodifiées").

Dans ce qui suit, on entend désigner par «macromère polysiloxane», en conformité avec l'acceptation générale,
 45 tout monomère contenant dans sa structure une chaîne polymère du type polysiloxane.

Les polymères siliconés conformes à la présente invention sont constitués d'une chaîne principale organique formée à partir de monomères organiques ne comportant pas de silicone, sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de
 ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un macromère polysiloxane.

Les monomères organiques non-siliconés constituant la chaîne principale du polymère siliconé greffé peuvent
 50 être choisis parmi des monomères à insaturation éthylénique polymérisables par voie radicalaire, des monomères polymérisables par polycondensation tels que ceux formant des polyamides, des polyesters, des polyuréthanes, des monomères à ouverture de cycle tels que ceux du type oxazoline ou caprolactone.

Les polymères siliconés greffés de l'invention peuvent être obtenus selon tout moyen connu de l'homme de l'art,
 55 en particulier par réaction entre (i) un macromère polysiloxane de départ correctement fonctionnalisé sur la chaîne polysiloxanique et (ii) un ou plusieurs composés organiques non-siliconés, eux-mêmes correctement fonctionnalisés par une fonction qui est capable de venir réagir avec le ou les groupements fonctionnels portés par ladite silicone en formant une liaison covalente ; un exemple classique d'une telle réaction est la réaction radicalaire entre un groupement

vinyle porté sur une des extrémités de la silicone avec une double liaison d'un monomère à insaturation éthylénique de la chaîne principale.

Les polymères à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane, conformes à l'invention, sont choisis plus préférentiellement parmi ceux décrits dans les brevets US 4.693,935, US 4,728,571 et US 4,972,037 et les demandes de brevet EP-A-0412704, EP-A-0412707, EP-A-0640105 et WO 95/00578. Il s'agit de copolymères obtenus par polymérisation radicalaire à partir de monomères à insaturation éthylénique et de macromères siliconés ayant un groupe vinylique terminal ou bien des copolymères obtenus par réaction d'une polyoléfine comprenant des groupes fonctionnalisés et d'un macromère polysiloxane ayant une fonction terminale réactive avec lesdits groupes fonctionnalisés.

Une famille particulière de polymères siliconés convenant pour la réalisation de la présente invention est constituée par les copolymères greffés siliconés comprenant :

a) de 0 à 98% en poids d'au moins un monomère (A) lipophile de faible polarité lipophile à insaturation éthylénique, polymérisable par voie radicalaire ;

b) de 0 à 98% en poids d'au moins un monomère (B) hydrophile polaire à insaturation éthylénique, copolymérisable avec le ou les monomères du type (A)

c) de 0,01 à 50 % en poids d'au moins un macromère polysiloxane (C) de formule générale :



où :

X désigne un groupe vinylique copolymérisable avec les monomères (A) et (B) ;

Y désigne un groupe de liaison divalent ;

R désigne un hydrogène, un alkyle ou un alcoxy en C₁-C₆, un aryle C₆-C₁₂ ;

Z désigne un motif polysiloxane monovalent ayant un poids moléculaire moyen en nombre d'au moins 500 ;

n est 0 ou 1 et m est un entier allant de 1 à 3 ; les pourcentages étant calculés par rapport au poids total des monomères (A), (B) et (C).

Ces polymères sont décrits ainsi que leurs procédés de préparation dans les brevets US 4,693,935, US 4,728,571 et US 4,972,037 et les demandes de brevet EP-A-0412704, EP-A-0412707, EP-A-0640105. Ils ont un poids moléculaire moyen en nombre de préférence allant de 10.000 à 2.000.000 et de préférence une température de transition vitreuse Tg ou une température de fusion cristalline Tm d'au moins -20°C. Ces polymères sont décrits ainsi que leurs procédés de préparation dans les brevets US 4,693,935, US 4,728,571 et US 4,972,037 et les demandes de brevet EP-A-0412704, EP-A-0412707, EP-A-0640105. Ils ont un poids moléculaire moyen en nombre de préférence allant de 10.000 à 2.000.000 et de préférence une température de transition vitreuse Tg ou une température de fusion cristalline Tm d'au moins -20°C.

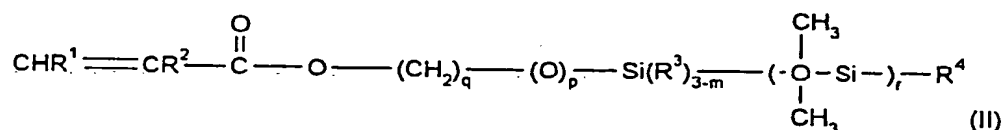
On peut citer comme exemples de monomères lipophiles (A), les esters d'acide acrylique ou méthacrylique d'alcools en C₁-C₁₈ ; le styrène ; les macromères polystyrène ; l'acétate de vinyle ; le propionate de vinyle ; l'alpha-méthylstyrène ; le tertiobutylstyrène ; le butadiène ; le cyclohexadiène l'éthylène ; le propylène ; le vinyltoluène ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de 1,1-dihydro-perfluoroalcanol ou de ses homologues ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de oméga-hydroxyfluoroalcanol ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de fluoroalkylsulfoamido-alcool ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et d'alcool fluoroalkylique ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de fluoroéther d'alcool ; ou leurs mélanges.

Les monomères (A) préférentiels sont choisis dans le groupe constitué par le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de méthyle, le 2-(N-méthyl perfluorooctane sulfonamido)-éthylacrylate ; le 2-(N-butylperfluorooctane sulfonamido)-éthylacrylate et leurs mélanges.

On peut citer comme exemples de monomères polaires (B), l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé, le (méth)

acrylamide, le N-t-butylacrylamide, l'acide maléique, l'anhydride maléique et leurs demi-esters, les (méth) acrylates hydroxyalkylés, le chlorure de diallyldiméthylammonium, la vinylpyrrolidone, les éthers de vinyle, les maléimides, la vinylpyridine, le vinylimidazole, les composés polaires vinyliques hétérocycliques, le styrène sulfonate, l'alcool allylique, l'alcool vinylique, le vinylcaprolactame ou leurs mélanges. Les monomères (B) préférentiels sont choisis dans le groupe constitué par l'acide acrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé, la vinylpyrrolidone et leurs mélanges.

Les macromères polysiloxane (C) de formule (I) préférentiels sont choisis parmi ceux répondant à la formule générale suivante (II) :



dans laquelle :

R¹ est hydrogène ou -COOH (de préférence hydrogène) ;

R² est hydrogène, méthyle ou -CH₂COOH (de préférence méthyle) ;

R³ est alkyle, alcoxy ou alkylamino en C₁-C₆, aryle en C₆-C₁₂ ou hydroxyle (de préférence méthyle) ;

R⁴ est alkyle, alcoxy ou alkylamino en C₁-C₆, aryle en C₆-C₁₂ ou hydroxyle (de préférence méthyle) ;

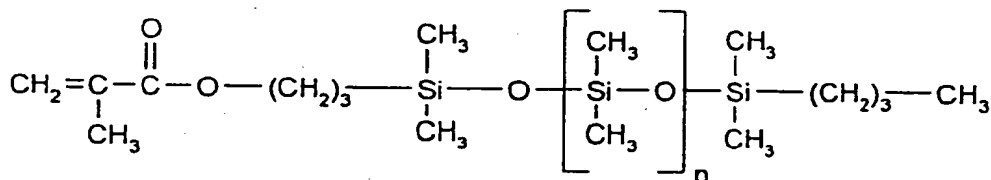
q est un entier de 2 à 6 (de préférence 3) ;

p est 0 ou 1 ;

r est un nombre entier de 5 à 700 ;

m est un entier allant de 1 à 3 (de préférence 1).

On utilise plus particulièrement les macromères polysiloxanes de formule :



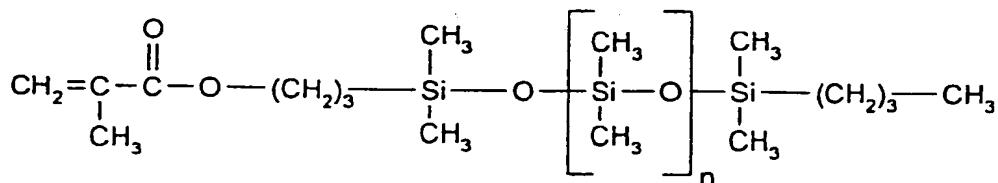
avec n étant un nombre allant de 5 à 700.

Un mode particulier de réalisation de l'invention consiste à utiliser un copolymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :

a) 60% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;

b) 20% en poids d'acide acrylique ;

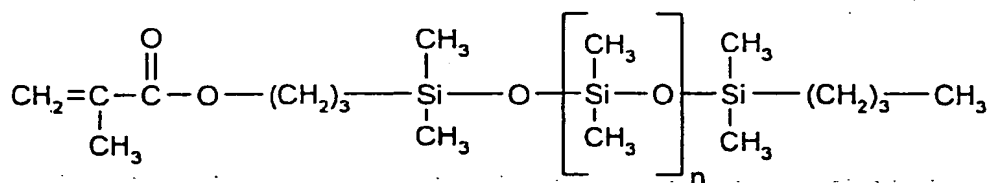
c) 20% en poids de macromère siliconé de formule :



avec n étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

Un autre mode particulier de réalisation de l'invention consiste à utiliser un copolymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par:

- a) 80% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;
b) 20% en poids de macromère siliconé de formule :



avec n étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

Une autre famille particulière de polymères siliconés convenant pour la réalisation de la présente invention est constituée par les copolymères greffés siliconés susceptibles d'être obtenus par extrusion réactive d'un macromère polysiloxane ayant une fonction réactive terminale sur un polymère du type polyoléfine comportant des groupes réactifs susceptibles de réagir avec la fonction terminale du macromère polysiloxane pour former une liaison covalente permettant le greffage de la silicone sur la chaîne principale de la polyoléfine.

Ces polymères sont décrits ainsi que leur procédé de préparation dans la demande de brevet WO 95/00578.

Les polyoléfines réactives sont choisies de préférence parmi les polyéthylènes ou les polymères de monomères dérivés de l'éthylène tels que propylène, styrène, alkylstyrène, butylène, butadiène, les (méth)acrylates, les esters de vinyle ou équivalents, comportant des fonctions réactives susceptibles de réagir avec la fonction terminale du macromère polysiloxane. Ils sont choisis plus particulièrement parmi les copolymères d'éthylène ou de dérivés d'éthylène et de monomères choisis parmi ceux comportant une fonction carboxylique tels que l'acide (méth)acrylique ; ceux comportant une fonction anhydride d'acide tels que l'anhydride de l'acide maléique ; ceux comportant une fonction chlorure d'acide tels que le chlorure de l'acide (méth)acrylique ; ceux comportant une fonction ester tels que les esters de l'acide (méth)acrylique ; ceux comportant une fonction isocyanate.

Les macromères siliconés sont choisis de préférence parmi les polysiloxanes comportant un groupe fonctionnalisé, en bout de la chaîne polysiloxanique ou à proximité de l'extrémité de ladite chaîne, choisi dans le groupe constitué par les alcools, les thiols, les époxy, les amines primaires et secondaires et plus particulièrement parmi ceux répondant à la formule générale (III):



dans laquelle T est choisi dans le groupe constitué par NH₂, NHR', une fonction époxy, OH, SH ; R⁵, R⁶, R⁷ et R', indépendamment, désignent un alkyle en C₁-C₆, phényle, benzyle, ou alkylphényle en C₆-C₁₂, hydrogène ; s est un nombre de 2 à 100 ; t est un nombre de 0 à 1000 et y est un nombre de 1 à 3. Ils ont un poids moléculaire moyen en nombre de préférence allant de 5.000 à 300.000, plus préférentiellement de 8.000 à 200.000 et plus particulièrement de 9.000 à 40.000.

Les polymères greffés siliconés de l'invention sont utilisés de préférence en une quantité allant de 0,01 à 15% en poids du poids total de la composition. Plus préférentiellement, cette quantité varie de 0,5 à 10% en poids et encore plus préférentiellement de 0,5 à 10% en poids.

Les polymères amphiphiles ioniques comportant au moins une chaîne grasse et des motifs hydrophiles, utilisés selon l'invention, sont choisis de préférence dans le groupe constitué par:

(1) les holosides ioniques modifiés par des groupements comportant au moins une chaîne grasse ; on peut citer à titre d'exemple :

- les celluloses cationiques quaternisées modifiées par des groupements comportant au moins une chaîne grasse tels que des groupes alkyle, arylalkyle, alkylaryle ou leurs mélanges où les groupes alkyle sont de préférence en C₈-C₂₂ ;
- les alkylhydroxyéthylcelluloses quaternisées (cationiques) telles que les produits QUATRISOFT LM 200, QUATRISOFT LM-X 529-18-A, QUATRISOFT LM-X 529-18-B (alkyle en C₁₂) et QUATRISOFT LM-X 529-8 (alkyle en

C₁₈) vendus par la société AMERCHOL et les produits CRODACEL QM, CRODACEL QL (alkyle en C₁₂) et CRODACEL QS (alkyle en C₁₈) vendus par la société CRODA ;

- les polyalcools (C₁₂-C₁₈) saccharides anioniques tels que le produit EMULSAN (mélange D-galactosamine/acide aminouronique) vendu par la société PETROFERM ;

(2) les copolymères d'anhydride maléique et de monomères comportant au moins une chaîne grasse ;
on peut citer à titre d'exemple :

- les copolymères N-octadécylvinyléther/anhydride maléique comme le produit GANTREZ AN-8194 vendu par la société ISP ;

(3) les copolymères de l'acide crotonique et de monomères comportant au moins une chaîne grasse ;
on peut citer à titre d'exemple :

- les terpolymères acétate de vinyle/acide crotonique/stéarate d'allyle ;

(4) les copolymères d'acide (méth)acrylique et de monomères comportant au moins une chaîne grasse ; ces monomères sont choisis parmi les monomères hydrophobes à chaîne grasse, les monomères amphiphiles comportant une partie hydrophobe à chaîne grasse et une partie hydrophile ou bien leurs mélanges ;
on peut citer à titre d'exemple :

- les copolymères réticulés d'acide acrylique/acrylate d'alkyle en C₁₀-C₃₀ tels que les produits PEMULEN TR 1, PEMULEN TR 2, CARBOPOL 1382, CARBOPOL 1342 et CARBOPOL ETD 2020 vendus par la société GOODRICH ;

- les copolymères acide (méth)acrylique/acrylate d'éthyle/acrylate d'alkyle tels que le produit ACUSOL 823 vendu par la société ROHM & HAAS et le produit IMPERON R vendu par la société HOECHST ;

- les copolymères réticulés acide acrylique/isodécanoate de vinyle tel que le produit STABYLEN 30 vendu par la société 3V ;

- les terpolymères acide acrylique/vinylpyrrolidone/méthacrylate de lauryle tels que les produits ACRYLIDONE LM, ACP-1184, ACP-1194 vendus par la société ISP ;

- les copolymères acide acrylique/(méth)acrylate de lauryle tels que les produits COATEX SX vendus par la société COATEX ;

- les terpolymères acide (méth)acrylique/acrylate d'alkyle/alkyl polyéthoxylé allyl éther tels que les produits RHEO-VIS -CR, -CR3, -CR2 et -CRX vendus par la société ALLIED COLLOIDS ;

- les terpolymères acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/stéaryl polyéthoxylé allyl éther tels que les produits SAL-CARE-SC90 et -SC80 vendus par la société ALLIED COLLOIDS (stéaryl polyéthoxylé à 10 moles d'oxyde d'éthylène noté stéareth-10) ;

- les terpolymères acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/acrylate de lauryle polyoxyéthyléné tels que le produit RHEO 2000 vendu par COATEX ;

- les terpolymères acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryl polyoxyéthyléné tels que les produits ACRY SOL 22, ACRY SOL 25 et DW-1206A vendus par la société ROHM & HAAS ;

- les copolymères acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/acrylate de nonylphénol polyoxyéthyléné tels que le produit RHEO 3000 vendu par COATEX ;

- les copolymères acide acrylique/monoitaconate de stéaryl polyoxyéthyléné ou les copolymères acide acrylique/monoitaconate de cétyle polyoxyéthyléné tels que les produits 8069-72A et 8069-72B vendus par NATIONAL STARCH ;

- les copolymères acide méthacrylique/acrylate de butyle/monomère hydrophobe comportant une chaîne grasse

tels que le produit 8069-146A vendu par NATIONAL STARCH;

- les terpolymères acide acrylique/acrylate d'alkyle en C_{15} /acrylate de polyéthylèneglycol (28 moles d'oxyde d'éthylène) tels que le produit DAPRAL GE 202 vendu par la société AKZO ;
- les sels d'un ester d'acide gras partiel d'un copolymère acide acrylique/diméthyléthanolamine tels que le produit DAPRAL GE 202 DMA vendu par la société AKZO ;
- les copolymères acide acrylique/acrylate/monomère amphiphile comportant une chaîne grasse à groupements uréthane tels que le produit ADDITOL VXW 1312 vendu par HOECHST;
- les copolymères acryliques modifiés par des groupes hydrophobes à chaîne grasse tels que le produit ACUSOL 102 vendu par ROHM & HAAS.

Les polymères amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse et au moins motif hydrophile selon l'invention, sont utilisés de préférence en une quantité comprise entre 0,01 et 20% en poids du poids total de la composition. Plus préférentiellement, cette quantité varie de 0,1 à 15% en poids et encore plus préférentiellement de 0,5 à 10% en poids.

Le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable est de préférence constitué par de l'eau ou un mélange d'eau et de solvants cosmétiquement acceptables tels que des monoalcools, des polyalcools, des éthers de glycol ou des esters d'acides gras, qui peuvent être utilisés seuls ou en mélange.

On peut citer plus particulièrement les alcools inférieurs tels que l'éthanol, l'isopropanol, les polyalcools tels que le diéthylèneglycol, les éthers de glycol, les alkyléthers de glycol ou de diéthylèneglycol.

Les polymères siliconés greffés selon l'invention peuvent être dissous dans ledit milieu cosmétiquement acceptable ou utilisés sous forme de dispersion aqueuse de particules.

La composition de l'invention peut également contenir au moins un additif choisi parmi les épaississants sans chaîne grasse, les esters d'acides gras, les esters d'acides gras et de glycérol, les silicones, les tensioactifs, les parfums, les conservateurs, les filtres solaires, les protéines, les vitamines, les polymères, les huiles végétales, animales, minérales ou synthétiques et tout autre additif classiquement utilisé dans le domaine cosmétique.

Ces additifs sont présents dans la composition selon l'invention dans des proportions pouvant aller de 0 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition. La quantité précise de chaque additif est fonction de sa nature et est déterminée facilement par l'homme de l'art.

Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés à ajouter à la composition selon l'invention de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par l'addition envisagée.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous forme de gel, de lait, de crème, de lotion plus ou moins épaissie ou de mousse.

Elles sont plus particulièrement des lotions de mise en plis, des lotions pour le brushing, des compositions de fixation (laques) et de coiffage. Les lotions peuvent être conditionnées sous diverses formes notamment dans des vaporisateurs, des flacons pompés ou dans des récipients aérosols afin d'assurer une application de la composition sous forme vaporisée ou sous forme de mousse. De telles formes de conditionnement sont indiquées, par exemple, lorsqu'on souhaite obtenir un spray, une laque ou une mousse pour la fixation ou le traitement des cheveux.

Les compositions peuvent être également des shampooings, des compositions à rincer ou non, à appliquer avant ou après un shampooing, une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage.

Lorsque la composition selon l'invention est conditionnée sous forme d'aérosol en vue d'obtenir une laque ou une mousse aérosol, elle comprend au moins un agent propulseur qui peut être choisi parmi les hydrocarbures volatils tels que le n-butane, le propane, l'isobutane, le pentane, un hydrocarbure chloré et/ou fluoré et leurs mélanges. On peut également utiliser en tant qu'agent propulseur le gaz carbonique, le protoxyde d'azote, le diméthyléther, l'azote, l'air comprimé et leurs mélanges.

L'invention a encore pour objet un procédé de traitement non-thérapeutique des matières kératiniques telles que les cheveux humains consistant à appliquer sur celles-ci une composition telle que définie précédemment puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.

L'invention va être maintenant plus complètement illustrée à l'aide des exemples suivants qui ne sauraient être considérés comme la limitant aux modes de réalisation décrits.

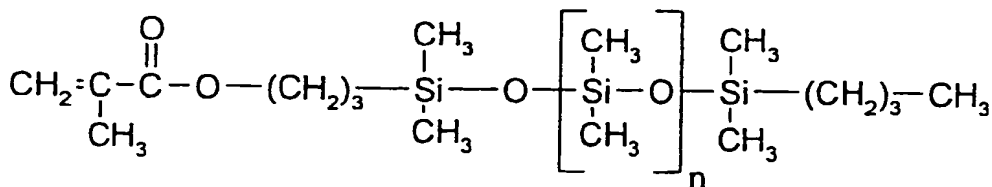
EXEMPLES**EXEMPLE 1** Gel de coiffage

- Polymère greffé siliconé de structure (1) telle que définie ci-dessous 0,5 g en MA
- Terpolymère acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle oxyéthyléné (55/35/10) en dispersion aqueuse à 30% vendu sous le nom ACRY SOL 22 par la Société ROHM & HAAS 1 g en MA
- Aminométhylpropanol neutralisation à 100% dudit polymère siliconé et du terpolymère qsp
- Eau déminéralisée qsp 100 g

Structure (1):

Copolymère obtenu par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par:

- a) 60% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;
- b) 20% en poids d'acide acrylique ;
- c) 20% en poids de macromère siliconé de formule :



avec n étant un nombre choisi de telle sorte que le poids moléculaire moyen en nombre du macromère soit compris entre environ 9.000 et 12.000 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

ESSAIS COMPARATIFS DE VISCOSITE

On étudie les propriétés rhéologiques d'un agent épaississant classique du type homopolymère poly(acide acrylique) réticulé comme le produit SYNTHALEN K vendu par la société 3V dans une solution aqueuse contenant 1% en poids de cet épaississant et dans une solution aqueuse contenant 1% en poids de cet épaississant et 1% en poids de polymère siliconé greffé tel que celui décrit dans l'exemple 1. On mesure les viscosités des solutions épaissies au moyen d'un appareil RHEOMAT180 équipé du système CONTRAVES TV. Toutes les solutions sont neutralisées à pH 7,5 par de l'aminométhylpropanol.

On étudie les propriétés rhéologiques d'un polymère P₁ amphiphile ionique comportant une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile selon l'invention dans une solution aqueuse contenant 1% en poids de ce polymère amphiphile épaississant et dans une solution aqueuse contenant 1% en poids de cet épaississant et 1% en poids de polymère siliconé greffé tel que celui décrit dans l'exemple 1.

Le polymère P₁ amphiphile selon l'invention qui a été étudié est le suivant:

- P₁ : Terpolymère acide méthacrylique/acrylate d'éthyle/méthacrylate de stéaryle oxyéthyléné (55/35/10) en dispersion aqueuse à 30% vendu sous le nom ACRY SOL 22 par la Société ROHM & HAAS ;

Les viscosités des solutions sont indiquées en centipoises dans le tableau suivant :

Polymère étudié	Viscosité en cps de la solution aqueuse contenant 1% d'agent épaississant seul ou le polymère siliconé greffé seul	Viscosité en cps de la solution aqueuse contenant 1% en poids d'agent épaississant et 1% en poids de polymère greffé siliconé de l'exemple 1
Polymère siliconé greffé de l'exemple 1	40	pas d'épaississant

(suite)

Polymère étudié	Viscosité en cps de la solution aqueuse contenant 1% d'agent épaississant seul ou le polymère siliconé greffé seul	Viscosité en cps de la solution aqueuse contenant 1% en poids d'agent épaississant et 1% en poids de polymère greffé siliconé de l'exemple 1
Homopolymère poly(acide acrylique) réticulé	7500	3580
P ₁	1700	14.000

On constate que l'homopolymère poly(acide acrylique) réticulé en association avec le polymère greffé siliconé de l'invention diminue la viscosité de la formulation tandis que le polymère épaississant P₁ amphiphile ionique selon l'invention, comportant une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile augmente sensiblement la viscosité de la solution contenant le polymère greffé siliconé.

ESSAIS COMPARATIFS SUR LES PROPRIETES COSMETIQUES

On effectue un test d'estimation sensorielle sur un panel de 5 personnes. On étudie comme critères cosmétiques le démêlage et la douceur au toucher après application sur des mèches de cheveux, mouillées et sensibilisées du type SA 20. On applique sur chacune de ces 5 personnes, sur des mèches préalablement lavées au shampoing, les trois solutions A, B et C suivantes à une dose de 0,5 g pour 5 g de mèche :

Solution A contenant 1% en poids du polymère siliconé greffé de l'exemple 1 ;

Solution B contenant 1% en poids du polymère siliconé greffé de l'exemple 1 et 1% en poids de l'homopolymère poly(acide acrylique) réticulé SYNTHALEN K

Solution C contenant 1% en poids du polymère siliconé greffé de l'exemple 1 et 1% en poids de polymère P₁ tel que décrit ci-dessus.

Toutes les solutions A, B et C sont neutralisées à pH 7,5 par de l'aminométhylpropanol.

Pour chaque critère cosmétique, les personnes testées attribuent une note d'appréciation de 0 à 5. Les résultats des tests sont résumés dans le tableau ci-dessous.

Solutions testées	Appréciation du démêlage	Appréciation de la douceur au toucher
A	2	1,5
B	3	2,5
C	3,5	3

Les 5 personnes interrogées ont estimé que la présence du polymère amphiphile ionique épaississant à chaîne grasse et au moins un motif hydrophile selon l'invention dans la solution C contenant le polymère siliconé greffé améliorerait la douceur des cheveux au toucher et le démêlage des cheveux par rapport à la solution A contenant le polymère siliconé greffé seul ou la solution B contenant ledit polymère siliconé greffé en association avec l'épaississant classique du type homopolymère poly(acide acrylique) réticulé.

Revendications

- Composition cosmétique ou dermatologique destinée au traitement des matières kératiniques, caractérisée par le fait qu'elle contient dans un milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable au moins un polymère siliconé greffé à squelette organique non-siliconé greffé par des monomères contenant un polysiloxane et au moins un polymère amphiphile ionique comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile.
- Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est constitué d'une

chaîne principale organique formée à partir de monomères organiques ne comportant pas de silicone, sur laquelle se trouve greffé, à l'intérieur de ladite chaîne ainsi qu'éventuellement à l'une au moins de ses extrémités, au moins un macromère polysiloxane.

3. Composition selon la revendication 2, caractérisée par le fait que les monomères organiques non-siliconés constituant la chaîne principale du polymère siliconé greffé sont choisis dans le groupe constitué par des monomères à insaturation éthylénique polymérisables par voie radicalaire, des monomères polymérisables par polycondensation, des monomères à ouverture de cycle.

4. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est un copolymère greffé siliconé comprenant:

a) de 0 à 98% en poids d'au moins un monomère(A) lipophile de faible polarité à insaturation éthylénique de faible polarité, polymérisable par voie radicalaire ;

b) de 0 à 98% en poids d'au moins un monomère (B) hydrophile polaire à insaturation éthylénique, copolymérisable avec le ou les monomères du type (A) ;

c) de 0,01 à 50 % en poids d'au moins un macromère polysiloxane (C) de formule générale :



où ;

X désigne un groupe vinylique copolymérisable avec les monomères (A) et (B) ;

Y désigne un groupe de liaison divalent ;

R désigne un hydrogène, un alkyle ou un alcoxy en C₁-C₆, un aryle C₆-C₁₂ ;

Z désigne un motif polysiloxane monovalent ayant un poids moléculaire moyen en nombre d'au moins 500 ;

n est 0 ou 1 et m est un entier allant de 1 à 3 : les pourcentages étant calculés par rapport au poids total des monomères (A), (B) et (C).

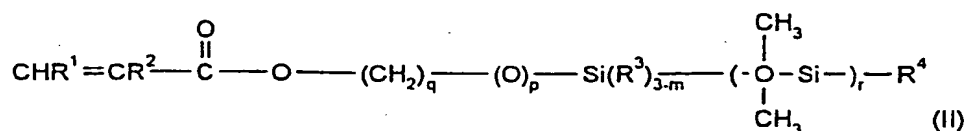
5. Composition selon la revendication 4, caractérisée par le fait que les monomères lipophiles (A) sont choisis dans le groupe constitué par les esters d'acide acrylique ou méthacrylique d'alcools en C₁-C₁₈ ; le styrène ; les macromères polystyrène ; l'acétate de vinyle ; le propionate de vinyle ; l'alpha-méthylstyrène ; le tertio-butylstyrène ; le butadiène ; le cyclohexadiène ; l'éthylène ; le propylène ; le vinyltoluène ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de 1,1-dihydroperfluoroalcanol ou de ses homologues ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de oméga-hydroxyfluoroalcanol ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et d'alcool fluoroalkylique ; les esters d'acide acrylique ou méthacrylique et de fluoroéther d'alcool ; ou leurs mélanges.

6. Composition selon la revendication 5, caractérisée par le fait que les monomères lipophiles (A) sont choisis dans le groupe constitué par le méthacrylate de n-butyle, le méthacrylate d'isobutyle, l'acrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de tertio-butyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de méthyle, le 2-(N-butylperfluorooctane sulfonamido)-éthylacrylate, le 2-(N-méthylperfluorooctane sulfonamido)-éthylacrylate et leurs mélanges.

7. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 6, caractérisée par le fait que les monomères polaires (B) sont choisis dans le groupe constitué par l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé, le (méth) acrylamide, le N-t-butylacrylamide, l'acide maléique, l'anhydride maléique et leurs demi-esters, les (méth)acrylates hydroxyalkylés, le chlorure de diallyldiméthylammonium, la vinylpyrrolidone, les éthers de vinyle, les maléimides, la vinylpyridine, le vinylimidazole, les composés polaires vinyliques hétérocycliques, le styrène sulfonate, l'alcool allylique, l'alcool vinylique, le vinyl caprolactame ou leurs mélanges.

8. Composition selon la revendication 7, caractérisée par le fait que les monomères polaires (B) sont choisis dans le groupe constitué par l'acide acrylique, le N,N-diméthylacrylamide, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle, le méthacrylate de diméthylaminoéthyle quaternisé, la vinylpyrrolidone et leurs mélanges.

9. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 8, caractérisée par le fait que le macromère polysiloxane (C) correspond à la formule générale suivante (II) :



dans laquelle :

R¹ est hydrogène ou -COOH ;

R² est hydrogène, méthyle ou -CH₂COOH ;

R³ est alkyle, alcoxy ou alkylamino en C₁-C₆, aryle en C₆-C₁₂ ou hydroxyle ;

R⁴ est alkyle, alcoxy ou alkylamino en C₁-C₆, aryle en C₆-C₁₂ ou hydroxyle ;

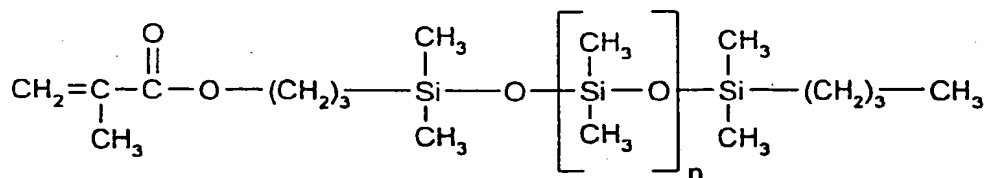
q est un entier de 2 à 6 ;

p est 0 ou 1 ;

r est un nombre entier de 5 à 700 ;

m est un entier allant de 1 à 3 ;

10. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 9, caractérisée par le fait que le macromère polysiloxane (C) correspond à la formule générale suivante :



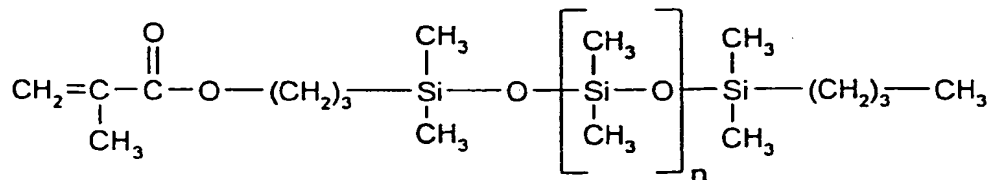
avec n étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

11. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est un copolymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par :

a) 60% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;

b) 20% en poids d'acide acrylique ;

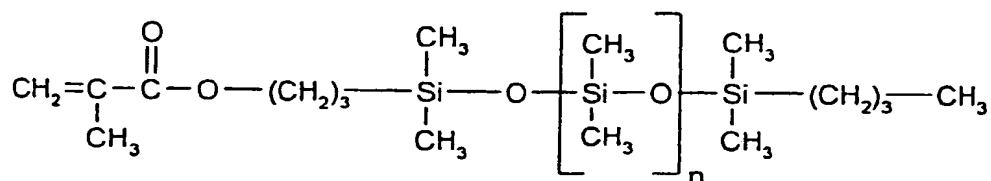
c) 20% en poids de macromère siliconé de formule :



avec n étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

12. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est un copolymère susceptible d'être obtenu par polymérisation radicalaire à partir du mélange de monomères constitué par:

- a) 80% en poids d'acrylate de tertiobutyle ;
b) 20% en poids de macromère siliconé de formule :



avec n étant un nombre allant de 5 à 700 ; les pourcentages en poids étant calculés par rapport au poids total des monomères.

13. Composition selon l'une quelconque des revendications 4 à 12, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé a un poids moléculaire moyen en nombre allant de 10.000 à 2.000.000 et une température de transition vitreuse Tg ou une température de fusion cristalline Tm d'au moins -20°C.
14. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est un copolymère susceptible d'être obtenu par extrusion réactive d'un macromère polysiloxane ayant une fonction réactive terminale sur un polymère du type polyoléfine comportant des groupes réactifs susceptibles de réagir avec la fonction réactive terminale du macromère polysiloxane pour former une liaison covalente permettant le greffage de la silicone sur la chaîne principale de la polyoléfine.
15. Composition selon la revendication 14, caractérisée par le fait que la polyoléfine réactive est choisie dans le groupe constitué par les polyéthylènes ou les polymères de monomères dérivés de l'éthylène comportant des fonctions réactives susceptibles de réagir avec la fonction terminale du macromère polysiloxane.
16. Composition selon la revendication 14 ou 15, caractérisée par le fait que la polyoléfine réactive est choisie dans le groupe constitué par les copolymères d'éthylène ou de dérivés d'éthylène et de monomères choisis parmi ceux comportant une fonction carboxylique ; ceux comportant une fonction anhydride d'acide ; ceux comportant une fonction chlorure d'acide ; ceux comportant une fonction ester ; ceux comportant une fonction isocyanate.
17. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, caractérisée par le fait que le macromère polysiloxane est un polysiloxane comportant un groupe fonctionnalisé, en bout de la chaîne polysiloxanique ou à proximité de l'extrémité de ladite chaîne, choisi dans le groupe constitué par les alcools, les thiols, les époxy, les amines primaires et secondaires.
18. Composition selon l'une quelconque des revendications 14 à 17, caractérisée par le fait que le macromère polysiloxane est un polysiloxane répondant à la formule générale (III) :



dans laquelle T est choisi dans le groupe constitué par NH₂, NHR', une fonction époxy, OH, SH ; R⁵, R⁶, R⁷ et R', indépendamment, désignent un alkyle en C₁-C₆, phényle, benzyle, ou alkylphényle en C₆-C₁₂, hydrogène ; s est un nombre de 2 à 100 ; t est un nombre de 0 à 1000 et y est un nombre de 1 à 3.

19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est utilisé en une quantité allant de 0,01 à 20% en poids par rapport au poids total de la composition et de préférence de 0,1 à 15% en poids et encore plus préférentiellement de 0,5 à 10% en poids.
20. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, caractérisée par le fait que les polymères amphi-

philes ioniques comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile sont choisis dans le groupe constitué par

(1) les holosides ioniques modifiés par des groupes comportant au moins une chaîne grasse ;

(2) les copolymères d'anhydride maléique et de monomères comportant au moins une chaîne grasse ;

(3) les copolymères de l'acide crotonique et de monomères comportant au moins une chaîne grasse ;

(4) les copolymères d'acide (méth)acrylique et de monomères comportant au moins une chaîne grasse ; ces monomères étant choisis dans le groupe constitué par les monomères hydrophobes à chaîne grasse, les monomères amphiphiles comportant une partie hydrophobe à chaîne grasse et une partie hydrophile ou bien leurs mélanges ;

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 20, caractérisée par le fait que les polymères ioniques amphiphiles comportant au moins une chaîne grasse et au moins un motif hydrophile sont utilisés en une quantité allant de 0,01 à 20% en poids du poids total de la composition et plus préférentiellement de 0,1 à 15% en poids et encore plus préférentiellement de 0,5 à 10% en poids.

22. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus au moins un additif choisi dans le groupe constitué par les épaississants sans chaîne grasse, les esters d'acides gras, les esters d'acides gras et de glycérol, les silicones, les tensioactifs, les parfums, les conservateurs, les filtres solaires, les protéines, les vitamines, les polymères, les huiles végétales, animales, minérales ou synthétiques et tout autre additif classiquement utilisé dans le domaine cosmétique.

23. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisée par le fait que le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable est constitué par de l'eau ou un mélange d'eau et d'au moins un solvant cosmétiquement acceptable.

24. Composition selon la revendication 23, caractérisée par le fait que les solvants cosmétiquement acceptables sont choisis dans le groupe constitué par les monoalcools, les polyalcools, les éthers de glycol, les esters d'acides gras et leurs mélanges.

25. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisée par le fait que les matières kératiniques sont des cheveux humains.

26. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 25, caractérisée par le fait que le polymère siliconé greffé est dissous dans le milieu cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable ou utilisé sous forme de dispersion aqueuse de particules.

27. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, caractérisée par le fait qu'elle se présente sous forme de gel, de lait, de crème, de lotion plus ou moins épaissie ou de mousse.

28. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 27, caractérisée par le fait qu'elle est un produit de coiffage.

29. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 28, caractérisée par le fait qu'elle est un produit capillaire choisi dans le groupe constitué par des shampooings ; des produits capillaires à rincer ou non, à appliquer avant ou après un shampooing, une coloration, une décoloration, une permanente ou un défrisage.

30. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 29, caractérisée par le fait qu'elle est conditionnée sous forme de vaporisateur, de flacon pompe ou bien dans un récipient aérosol en vue d'obtenir un spray, une laque ou une mousse.

31. Procédé non-thérapeutique de traitement des matières kératiniques, en particulier des cheveux humains, caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur lesdites matières une composition telle que définie selon l'une quelconque des revendications 1 à 30 puis à effectuer éventuellement un rinçage à l'eau.



Office européen
des brevets

RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numero de la demande
EP 96 40 1859

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
A	WO 95 00108 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) * le document en entier *	1-31	A61K7/06 A61K7/48
A	FR 2 709 955 A (L'OREAL) * le document en entier *	1-31	
A	WO 91 15186 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) * le document en entier *	1-31	
A	EP 0 524 612 A (KAO CORPORATION) * le document en entier *	1-31	
A	EP 0 412 706 A (THE PROCTER & GAMBLE COMPANY) * le document en entier *	1-31	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			A61K
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche LA HAYE		Date d'achèvement de la recherche 28 Janvier 1997	Examineur Couckuyt, P
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique U : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>I : thèse ou principe à la base de l'invention F : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>			

EPO FORM 120 (01.92) POC(02)